

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750123

研究課題名(和文) 捻じれた電子系分子ピンセットを用いたカーボンナノチューブの光学分割

研究課題名(英文) Twisted pi-electronic molecular tweezers for chiral resolution of carbon nanotubes

## 研究代表者

山田 道夫 (YAMADA, Michio)

東京学芸大学・教育学部・助教

研究者番号：00583098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、キラルな分子骨格からなる捻じれた電子系分子ピンセットの設計、合成を行ない、CNTsとの超分子化学的な相互作用について解明するとともに、不斉認識によるCNTsの光学分割を目指すことを目的とした。不斉中心となる二つの窒素原子をもつTroeger塩基骨格および、軸不斉をもつピナフチル骨格を有する種々の分子ピンセットを合成し、CNTsの可溶化に適した分子ピンセットを見いだすことに成功した。また、CNTsとの相互作用において分子のコンフォメーションが変化する現象を見いだした。

研究成果の概要(英文)：This project aims to construct twisted pi-electronic molecular tweezers that enable to solubilize specific carbon nanotubes. Troeger's base and binaphthyl groups are regarded as the key skeletons for the tweezers. We successfully synthesized various kinds of molecular tweezers, some of which exhibited the ability of solubilizing CNTs in organic solvents. In addition, we have found that the conformation of the molecular tweezers altered by binding with CNT surfaces. the conformational change during complexation with CNTs can be monitored by CD spectroscopy and the phenomena rationalized by ZINDO calculations.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分子間相互作用 軸不斉 カーボンナノチューブ フラレーン

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNTs) は機械的強度が強いことや、構造の幾何学性に依存して異なる電気伝導性を示す等の特性をもつため、構造材料や電子・光学材料への応用・実用化が期待されている物質である。申請者らも CNTs を用いた透明伝導膜の作成に成功している。しかし、CNTs は合成時に、異なる直径、電気伝導性、ヘリシティをもつ CNTs が同時に生成してしまうという問題点がある。さまざまな構造からなる CNTs の混合物を研究試料として用いている現状は基礎物性研究にとって大きな障害となっている。従って、合成される CNTs の中から用途に適した構造のものだけ取り出す分離法技術の開発が必要とされている。

このうち直径や電気伝導性については、電気泳動や密度勾配超遠心分離を用いた分離法の開発が近年の研究により進展している。しかし、CNTs のヘリシティにおける光学分割については、Komatsu らが先駆的成果を発表しているものの、報告例が非常に少なく、開発が出遅れている。

## 2. 研究の目的

光学活性な CNTs を手にすることは基礎物性研究のブレークスルーとなり、さらには革新的なフォトニクス材料などへの展開が見込まれる。そこで本研究では、捩じれた構造を有する  $\pi$  電子系分子ピンセットを開発し、CNTs との超分子化学的な相互作用について解明するとともに、不斉認識による CNTs の光学分割を目指すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

キラルな分子骨格からなる捩じれた  $\pi$  電子系分子ピンセットの設計、合成を行なう。具体的には、分子骨格として、不斉中心となる二つの窒素原子をもつ Tröger 塩基骨格と、軸不斉をもつビナフチル基を選択した。これらの骨格に、CNTs 表面と  $\pi$ - $\pi$  相互作用をすることが知られている  $\pi$  電子系ユニットとしてポルフィリンやピレン骨格などを連結した分子ピンセットを合成した。

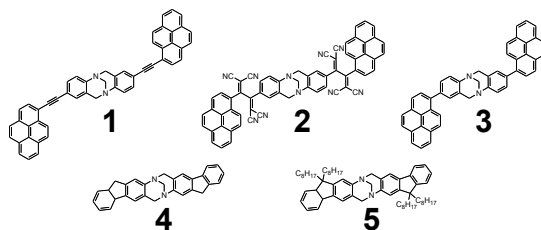
次に、合成に成功した分子ピンセットを用い、CNTs の有機溶媒への可溶化を検討した。一般に CNTs は有機溶媒に不溶であるが、各種分子ピンセットと共に超音波分散処理と遠心分離を行ない、分子ピンセットとの相互作用により可溶化した CNTs 成分を抽出し、各種分光測定等により評価した。

## 4. 研究成果

Tröger 塩基を基盤とする分子ピンセットの合成と相互作用評価

V 字型構造をとることが知られている Tröger 塩基骨格を有する分子ピンセット 1~3 の合成に成功した。2 については、1 に 2 当量の TCNE が反応し、形式的な [2+2] 環化付加および環状開環反応を経て形成したと考

えられる。これは、Tröger 塩基の窒素原子がアセチレンへ電子供与することで、アセチレン部位の反応性が向上することを示しており、今後本反応を利用したエチニル化 Tröger 塩基のクリックケミストリーへの展開が期待できる。CNTs のモデル分子と見なせる  $C_{60}$  を用いて相互作用の評価を行なったところ、蛍光消光は観測されたものの、溶液系では十分な分子間相互作用は認められなかった。これは、Tröger 塩基および末端ピレン部位の  $\pi$  電子系表面がフラレーンと相互作用するのに充分でないことを示している。

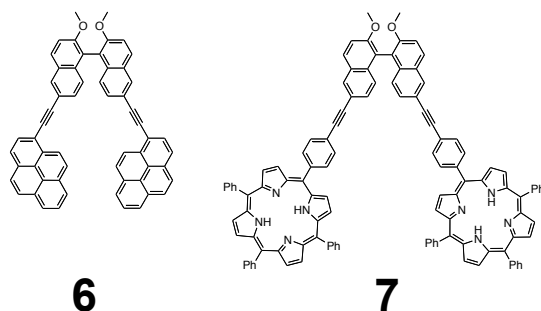


そこで次に  $\pi$  電子系を拡張した Tröger 塩基分子ピンセット 4, 5 を合成し、相互作用評価を行なった。 $C_{60}$  を用いて相互作用の定量化を行なったところ、1 は  $C_{60}$  との相互作用を示さないのに対し、2 および 3 では、 $C_{60}$  とそれぞれ 1:1 で相互作用することを見いだした。このことから、分子ピンセットにおける  $\pi$  電子系構造の拡張が有効であることが示される。また、MALDI-TOF 質量分析では、1:1 錯体に起因する質量ピークが観測されたことから、固相状態において有効な分子間相互作用が発現していることが考えられる。

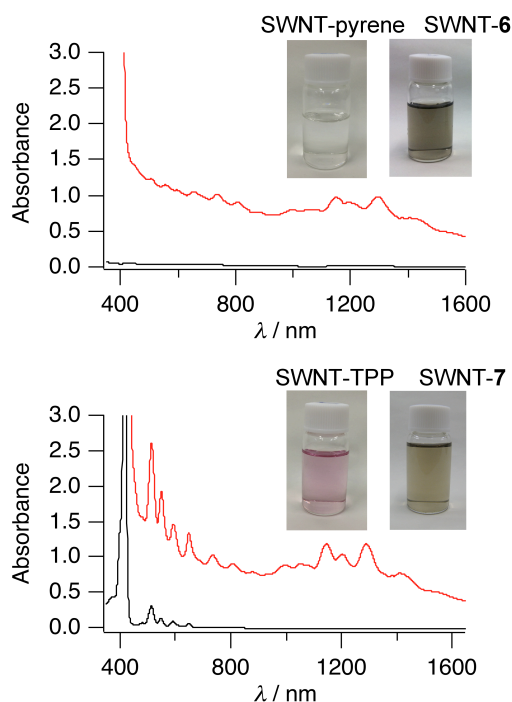
モル比法により吸収スペクトル変化を測定した結果、2 と  $C_{60}$  の会合定数が  $14 \text{ M}^{-1}$  であるのに対し、3 と  $C_{60}$  の会合定数は  $48 \text{ M}^{-1}$  であった。このことは、フラレーンとの相互作用において、長鎖アルキル基との CH- $\pi$  相互作用もまた重要な働きを担うことが認められた。また、溶液中においては会合定数が小さく、相互作用は認められるものの弱いことに対応して、CNTs の可溶化実験においては十分な可溶化能を示さなかった。

ビナフチル基を基盤とする分子ピンセットの合成と相互作用評価

軸不斉を有することが知られているビナフチル基を基盤とした分子ピンセット 6, 7 を設計し、合成することに成功した。



分子ピンセット **6**, **7** はともに CNTs を可溶化することができることを見いだした。このことから、Tröger 塩基を基盤とする分子ピンセットと比較して、ビナフチル骨格の有用性が示された。**6** と **7** を比較した場合、ポルフィリン分子を末端に有する **7** の方が CNTs の可溶化能は高い結果となった。種々の有機溶媒を検討したところ、CNTs を有効に可溶化するのに適した溶媒は THF と判断した。

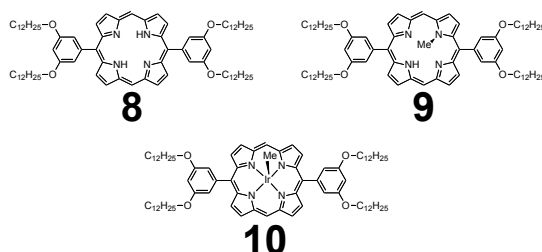


吸収スペクトルでは可溶化した CNTs に対応する吸収が確認された。一方で、テトラフェニルポルフィリンあるいはピレンを用いた場合には超音波分散-遠心処理後の上澄みに CNTs 由来の吸収が見られなかったことから、提案するピンセット構造が CNTs の可溶化に大きく寄与していることが見いだされた。キラルな分子ピンセット **7** と CNTs の複合体において CD スペクトルと測定したところ、ビナフチル骨格の軸不斉に起因するエキシトンカップリングのシグナルが CNTs との相互作用によって大きく変化することを見いだした。同様の現象は **6** と CNTs との複合体においても観測された。これは、分子ピンセットと CNTs が相互作用する際に、ビナフチル構造のコンフォメーションが大きく変化したことを示唆している。この CD スペクトルの挙動については ZINDO 法を用いた理論計算からの考察も行なった。可溶化により抽出された CNTs の組成についてラマンスペクトルにより評価したところ、さまざまな直径の CNTs が可溶化されていることが明らかになった。このことから、分子ピンセット **6**, **7** は、CNTs との相互作用においてさまざまな直径の CNTs にそれぞれフィットできるようにコンフォメーション変化を引き起こし、可溶化すると結論づけた。以上の結果から、キラルな有機分子と CNTs との相互作用において CD

スペクトルがそのコンフォメーション変化を観測するのに有効な手法であることを見いだした。

捩じれたポルフィリン分子と CNTs との相互作用評価

捻じれたポルフィリン分子と CNTs との相互作用について評価するために分子を設計し、ポルフィリン分子 **8**, **9**, **10** を合成することに成功した。



興味深いことに、平面性の高い分子である **8** よりも、内部窒素原子上がメチル化され平面性が低下し捩じれ構造を有する **9** の方が、CNTs の可溶化において有効に働く結果が得られた。このことから、N-メチル化により歪んだポルフィリン構造が、ちょうど CNTs との表面にフィットすると推察される。一方で、Ir 錯体である **10** は THF 中において CNTs の可溶化は充分ではなかった。これは、CNTs との相互作用と比較して溶媒和の効果が強かったためと推察され、今後の溶媒効果を検証していく必要がある。

現在、得られた成果については論文にとりまとめ発表予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) M. Yamada, K. Tokutomi, A. Takehara, Y. Sakai, Y. Maeda, T. Hasegawa, Intermolecular Interaction of [60]Fullerene with Tröger's Base Analogues, 22, 66-74 (2014), DOI: 10.1080/1536383X.2013.787608.

[学会発表] (計 3 件)

- 1) Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Supramolecular Complexation with CD sensitive Molecular Tweezers, M. Yamada, R. Murakami, T. Arai, Y. Maeda, T. Hasegawa, The 3rd symposium on "Carbon Nanoforms", Madrid, Sep 26th, 2013 (Spain) (Invited).
- 2) Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Supramolecular Complexation with CD sensitive Molecular Tweezers, M. Yamada, R. Murakami, T. Arai, Y. Maeda, T. Hasegawa, 15<sup>th</sup> International

Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Aug 1st, 2013, Taiwan.

- 3) Rational design of twisted bis-porphyrin tweezer for noncovalent interaction of single-walled carbon nanotubes, M. Yamada, R. Murakami, Y. Maeda, T. Hasegawa, The 3<sup>rd</sup> Tsukuba International Mini-symposium on Hybridization between Main Group Element Chemistry and pi-electron Chemistry -ICHAC-10 Pre-symposium in Tsukuba, Tsukuba, May 19th, 2012, Japan (Invited).

[その他]

ホームページ等

[http://www.u-gakugei.ac.jp/~chemth/TOP\\_PAGE.html](http://www.u-gakugei.ac.jp/~chemth/TOP_PAGE.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 道夫 (YAMADA, Michio)

東京学芸大学・教育学部・助教

研究者番号：00583098